

①



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

0 229 956
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰

Anmeldenummer: 86116929.0

⑱

Anmeldetag: 05.12.86

⑤①

Int. Cl.: **C 08 K 3/20, C 08 K 3/26,**
C 08 L 69/00 // (C08L69/00,
51:00, 25:04, 35:06, 33:12, 27:18)

③①

Priorität: 14.12.85 DE 3544295

⑦①

Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

④③

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 29.07.87
Patentblatt 87/31

⑦②

Erfinder: **Kirsch, Jürgen, Dr., Hahnenweg 1,**
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: **Peters, Horst, Dr., Winterberg 25,**
D-5090 Leverkusen 3 (DE)
Erfinder: **Baasch, Peter, Vinzenz-Fecker-Strasse 17,**
D-5060 Bergisch-Gladbach 2 (DE)
Erfinder: **Kress, Hans-Jürgen, Dr., Scheiblerstrasse 111,**
D-4150 Krefeld (DE)
Erfinder: **Lindner, Christian, Dr., Riehler Strasse 200,**
D-5000 Köln 60 (DE)

⑧④

Benannte Vertragsstaaten: DE ES FR GB IT NL

⑤④

Thermoplastische Formmassen mit hoher Kriechstromfestigkeit.

⑤⑦

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formmassen, enthaltend halogenierte Copolycarbonate, Pfropfpolymerisate auf Basis eines Acrylatkautschuks, thermoplastische Copolymerisate, Tetrafluorethylenpolymerisate, Metallverbindungen aus Antimon oder Wismut, TiO_2 sowie gegebenenfalls niedermolekulare, organische Halogenverbindungen, Stabilisatoren, Fließmittel, Antistatika und/oder Entformungsmittel, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Formmassen.

EP 0 229 956 A1

0229956

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung PS/m-c

10

Thermoplastische Formmassen mit hoher Kriechstromfestigkeit

15

Aus der DE-OS 3 322 260 sind flammwidrige thermoplastische Formmassen bekannt, auf Basis von Polycarbonaten, mit Styrol/Acrylnitril bepfropften Kautschuken (= SAN-Pfropfpolymerisate), thermoplastischen Polymerisaten, Halogenverbindungen, Antimon und feinteiligem Polytetrafluorethylen (PTFE), wobei das PTFE durch Mischen mit einer Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats und gegebenenfalls des thermoplastischen Polymerisats und gemeinsame Koagulation eingearbeitet wird. Dabei ist das Gewichtsverhältnis von SAN-Pfropfpolymerisat (und gegebenenfalls thermoplastischem Polymerisat) zu PTFE 99,9 zu 0,1 bis 80 zu 20. Als Pfropfbasis für die SAN-Pfropfpolymerisate können Dienkautschuke und Alkylacrylatkautschuke mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 - 2 μ m dienen. Die Formmassen zeichnen sich neben der Flammwidrigkeit durch verbesserte thermoplastische Verarbeitbarkeit aus. Sie können auch Ruß enthalten.

35

Le A 24 217 - EP

5 Bekannt ist auch, daß ein Zusatz von TiO_2 zu Polycarbonat in Mengen von 10 - 50 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, dessen Kriechstromfestigkeit verbessert (DE-OS 2 315 887).

10 Ähnlich wirkt auch der kombinierte Zusatz von Cristobalit und inerten Pigmenten, wobei an Pigmenten 2 - 20 Gew.-%, bezogen auf Polycarbonat, eingesetzt werden (s. DE-OS 2 324 427).

15 Gemäß DE-OS 2 327 014 werden Quarzmineral- und TiO_2 -haltigen kriechstromfesten Polycarbonatformmassen noch zusätzlich Alkoxysilangruppen- oder Acyloxysilangruppen-haltige Epoxidgruppen-haltige Vinylpolymerisate zugegeben, um eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zu vermeiden.

20 Aus der DE-OS 2 345 799 sind kriechstromfeste Polycarbonatformmassen bekannt, die einen Gehalt von 0,05 - 10 Gew.-% an Oxidations- und/oder Verbrennungskatalysatoren enthalten. Als solche sind spezielle Metalle und/oder deren Oxide geeignet. Als Trägermaterial für die
25 dem Polycarbonat zuzusetzenden Verbrennungskatalysatoren kann auch TiO_2 dienen. Die Mengenverhältnisse Katalysator zu Träger liegen zwischen 1:1 und 1:100.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind thermoplastische Formmassen, enthaltend

A. 60 - 85 Gew.-% eines 3 - 20 Gew.-% Halogen enthaltenden Copolycarbonats aus einem zweiwertigen Phenol und einem zweiwertigen halogenierten, vorzugsweise bromierten Phenol,
35

B. 10 - 30 Gew.-% eines Pfropfpolymerisats aus

5

B.1. 5 - 90 Gew.-Teile, vorzugsweise 30 - 80 Gew.-Teile
einer Mischung aus

B.1.1. 50 - 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsub-
stituiertem Styrol, Methylemethacrylat oder
10 Mischungen daraus und

B.1.2. 50 - 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylemethacry-
lat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem
15 Maleinimid oder Mischungen daraus, auf

B.2. 95 - 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 70 - 20 Gew.-Teile,
eines Acrylatkautschuks mit einer Glasatemperatur T_g
20 $\leq 10^\circ \text{C}$.

C. 5 - 30 Gew.-% eines thermoplastischen Copolymerisats
aus

C.1. 50 - 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstitu-
iertem Styrol, Methylemethacrylat oder Mischungen
25 daraus und

C.2. 50 - 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylemethacrylat,
Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder
30 Mischungen daraus, wobei sich die Prozentzahlen von
A, B und C zu 100 addieren müssen,

D. 0,05 - 2,0 Gew.-Teile, insbesondere 0,1 - 1,0 Gew.-
Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile aus A + B + C, eines
35

5 Tetrafluorethylenpolymerisats mit einer Dichte von
2,0 - 2,3 g/cm³ und einem mittleren Teilchendurchmes-
ser von 100 bis 1000 µm,

10 E. 1 - 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 2 - 4 Gew.-Teile,
bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B + C, Antimontrioxid,
Antimoncarbonat, Wismuttrioxid oder Wismutcarbonat
und

15 F. 4 - 12 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 - 10 Gew.-Teile,
bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B + C, Titandioxid und
gegebenenfalls

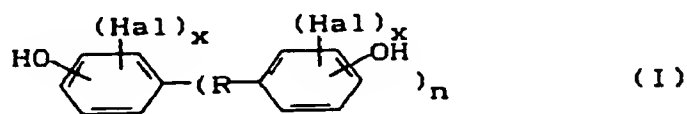
20 G. 0 - 15 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B
+ C einer niedermolekularen, organischen Halogenver-
bindung, vorzugsweise einer Bromverbindung, wobei der
Halogengehalt, resultierend aus den Komponenten
A + G, jedoch 20 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht
der Komponenten A + G, nicht übersteigt.

25 Die erfindungsgemäßen Formmassen können zusätzlich für
thermoplastische Polycarbonate oder Ppropfpolymerisate
bekannte Zusätze wie Stabilisatoren, Fließmittel, Antista-
tika und/oder Entformungsmittel in wirksamen Mengen ent-
halten.

30 Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine
Kombination von guter Flammwidrigkeit, Kriechstromfestig-
keit, thermischer Belastbarkeit und Verarbeitbarkeit aus.
Formkörper aus diesen Formmassen besitzen nach Kriech-
strombelastung eine akzeptable Oberflächenqualität.

35

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische
 5 Copolycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis
 der Diphenole der Formel (I)



10 worin

R eine Einfachbindung, ein C₁-C₅-Alkylen, ein C₂-C₅-Alky-
 15 liden, ein C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S- oder -SO₂-, Halogen
 (wie Chlor oder Brom), x 0, 1 oder 2 und "n" 1 oder 0
 sind, wobei das Copolycarbonat gemäß Komponente A 3 -
 20 Gew.-% Halogen, insbesondere Brom, in Form von
 einkondensierten halogenierten Diphenolen enthält.

20 Die Diphenole der Formel (I) sind beispielsweise Hydrochi-
 non, Resorcin, 4,4-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxy-
 phenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,
 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-
 25 hydroxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxy-
 phenyl)-propan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-
 hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxy-
 30 phenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-
 propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

35

- 5 Die Herstellung der als Komponente A geeigneten Polycarbonate ist literaturbekannt und ist beispielsweise mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach den Verfahren in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren) möglich.
- 10 Die als Komponente A geeigneten Polycarbonate haben Molekulargewichte (Gewichtsmittel \bar{M}_w , gemessen durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.
- 15 Die als Komponente A geeigneten Polycarbonate können verzweigt sein, vorzugsweise durch den bekannten Einbau von 0,05 - 2,0 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Diphenole, an drei- oder höherfunktionellen Verbindungen, beispielsweise drei oder höherwertigen Phenolen.
- 20 Bevorzugte Copolycarbonate sind solche von Bisphenol A mit bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf gesamte Diphenole, an Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan (Tetrabrombisphenol A).
- 25 Zur Herstellung der Pfropfpolymerisate B sind bekannte Alkylacrylatkautschuke auf der Basis von C_1 - C_8 -Alkylacrylaten, insbesondere Ethyl-, Butyl-, Ethylhexylacrylat als Pfropfgrundlage B2 geeignet. Sie können bis zu 30
- 30 Gew.-%, bezogen auf Kautschukgewicht, Monomere wie Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol, Methylmethacrylat und/oder Vinylether copolymerisiert enthalten.

35

5 Ebenfalls geeignet sind teilchenförmige Produkte, die einen vernetzten Dienkautschuk aus einem oder mehreren konjugierten Dienen, wie Polybutadien oder ein Copolymerisat eines konjugierten Diens mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer, wie Styrol und/oder Acrylnitril, als Kern und eine Hülle aus Acrylatkautschuk enthalten.

10 Sie können auch kleinere Mengen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf Kautschukgewicht, vernetzend wirkender, ethylenisch ungesättigter Monomere einpolymerisiert enthalten. Solche Vernetzer sind z.B. Alkylendioldi(meth)-
15 acrylate, Polyesterdi-(meth)-acrylate, Divinylbenzol, Tri-Vinylbenzol, Triallylcyanurat, Allyl-(meth)-acrylat, Butadien oder Isopren.

20 Die Kautschuke liegen in den Pffropfpolymerisaten B in Form wenigstens partiell vernetzter Teilchen eines mittleren Durchmessers (d_{50}) von 0,09 bis 5 μm , insbesondere 0,1 bis 1 μm , vor. Die Pffropfcopolymerisate B können durch radikalische Pffropfcopolymerisation der eingangs definierten Monomerengemische aus B.1.1 wobei kernsubstituierte
25 Styrole bevorzugt Halogenstyrole und p-Methylstyrol sind und B.1.2 in Gegenwart der zu pffropfenden Alkylacrylatkautschuke B.2. hergestellt werden. Bevorzugte Herstellungsverfahren für die Pffropfpolymerisate B sind Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation.

30 Bevorzugte Copolymerisate C sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol,

35

5 Halogenstyrol, p-Methylstyrol gemäß C.1 mit wenigstens
einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylni-
tril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid gemäß C.2.

10 Solche Copolymerisate C entstehen bei der Pfropfpolymeri-
sation zur Herstellung der Komponente B als Nebenprodukte,
besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine
Mengen Kautschuk gepfropft werden.

15 Die erfindungsgemäß einzusetzende Menge an Copolymerisat
C nämlich 5 - 30 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile
aus A + B + C, bezieht diese als Nebenprodukte der Pfropf-
polymerisation im Pfropfpolymerisat enthaltenen Copoly-
merisate nicht mit ein.

20 Die Copolymerisate C sind harzartig, thermoplastisch und
kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerisate C sind
solche aus Styrol und Acrylnitril und gegebenenfalls
Methylmethacrylat, solche aus α -Methylstyrol und Acryl-
nitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat sowie solche
25 aus Styrol, α -Methylstyrol und Acrylnitril und gegebenen-
falls Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugt enthält das Copolymerisat C 60 -
80 Gew.-% C.1- und 40 - 20 Gew.-% C.2-Einheiten.

30 Die Copolymerisate C sind bekannt und lassen sich durch
radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emul-
sions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation
herstellen. Sie besitzen vorzugsweise Molekulargewichte

35

5 \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) von 15 000 bis 200 000.

10 Die Tetrafluorethylenpolymerisate D haben Fluorgehalte von 65 - 76 Gew.-%. Beispiele sind Polytetrafluorethylen, Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymere und Tetrafluorethylen-Copolymerisate mit geringen Mengen fluorfreier copolymerisierbarer ethylenisch ungesättigter Monomere.

15 Diese Polymerisate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freien Radikale bildenden Katalysator, wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm² und bei Temperaturen von 0 - 200°C (vgl. US-Patent
20 2 393 967).

Der Teilchendurchmesser dieser Tetrafluorethylenpolymerisate liegt im Bereich von 100 - 1000 µm und ihre Dichte im Bereich von 2,0 bis 2,3 g/cm³.

25 Die synergistischen Komponenten E, Antimon- oder Wismuttrioxid bzw. -carbonat, werden vorzugsweise als feinteilige Pulver eingesetzt. Sie können auch als Sb₂O₃-Dispersionen mit Emulsionen der Ppropfpolymerisate B abgemischt
30 und gemeinsam durch Koagulation zu Konzentraten aufgearbeitet werden. Solche Konzentrate eignen sich dann besonders gut zur Flammwidrigkeitsausrüstung von Thermoplasten (vgl. Europäische Patentschrift 1913).

35

- 5 TiO_2 wird als hydrophobes und gegenüber hochmolekularen, aromatischen Polycarbonaten inertes Pulver eingesetzt; das Material kann z.B. durch Belegen der Pigmentoberfläche mit hydrophoben Kunststoffen oder mit langkettigen Fettsäuren, hydrophobiert sein.
- 10 Geeignete niedermolekulare, organische Halogenverbindungen G sind im Prinzip alle, die bei der Herstellung und Verarbeitung der erfindungsgemäßen Formmassen nicht flüchtig und thermisch stabil sind, d.h. kein Halogen abspalten und somit im Brandfall ihre Flammenschutzwirkung ausüben können.
- 15 Insbesondere sind geeignet Decabromdiphenylether, Octabromdiphenyl, Octabromdiphenylether und Tribromtetrachlortoluol, ferner oligomere Bromverbindungen wie beispielsweise Oligocarbonate auf Basis Tetrabrombisphenol A.
- 20 Die erfindungsgemäßen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A, B, C, D, E, F und gegebenenfalls G, sowie gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen, wie Stabilisatoren, Fließmitteln, Antistatika und/oder Entformungsmitteln, können hergestellt werden, indem man die Bestand-
- 25 teile mischt und bei Temperaturen von 200°C bis 330°C in üblichen Vorrichtungen wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert.
- 30 Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen bestehend aus den Komponenten A, B, C, D, E, F und gegebenenfalls G, Stabilisatoren, Fließmitteln, Antistatika und/oder Entformungsmitteln, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man
- 35

die Komponenten A, B, C, D, E, F und gegebenenfalls G,
5 Stabilisatoren, Fließmittel, Antistatika und/oder Ent-
formungsmittel mischt und dann bei Temperaturen von 200
-330°C in üblichen Vorrichtungen schmelzcompoundiert oder
schmelzextrudiert.

- 10 Die einzelnen Bestandteile können in bekannter Weise
sowohl sukzessive als auch simultan gemischt werden bei
etwa 20°C oder auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Her-
15 stellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Ins-
besondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt
werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäus-
seteile jeder Art (z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpres-
sen, Kaffeemaschinen, Mixer) oder Abdeckplatten für den
20 Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden insbe-
sondere auf dem Gebiet der Elektronentechnik, z.B. für
Schalterblenden, Steckdosen, Steckerleisten und Schalt-
kästen eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigen-
schaften haben.

25 Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von
Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten
Platten oder Folien.

- 30 Teilchendurchmesser bedeutet immer mittlere Teilchendurch-
messer d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach
W. Scholtan et al., Kolloid-Z und Z. Polymere (1972, S.
782-796).

35

Beispiele

5

Komponenten

A.

- 10 Copolycarbonat auf Basis von Bisphenol A mit 10 Gew.-%
Tetrabrombisphenol A und einer relativen Lösungsviskosität
von 1,284, gemessen in CH_2Cl_2 bei 25°C und einer Konzen-
tration von 0,5 g/l; Gehalt an Brom: ca. 5 Gew.-%.

B.

- 15 SAN-Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-
Gemisch (im Gewichtsverhältnis von 72:28) auf 60 % teil-
chenförmigen Polybutylacrylatkautschuk, eines mittleren
Teilchendurchmessers (d_{50}) von 0,5 μm , deren Teilchen
Butadienkerne von 0,1 μm Durchmesser enthalten, herge-
20 stellt durch Emulsionspolymerisation gemäß DE-OS
2 259 564.

C.

- 25 Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol-Acryl-
nitril-Verhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von
[η] = 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

D.

- 30 Polytetrafluorethylen in Pulverform mit einem Teilchen-
durchmesser von 500 - 650 μm und einer Dichte von
2,18 g/cm² (Hostaflen TF 2026® der Hoechst AG).

E.

SB₂O₃.

35

F.

5 TiO₂.

G.

Tetrabrombisphenol-A-Oligocarbonat mit Phenyl-Endgruppen
und einem Bromgehalt von 52 Gew.-%.

10

H.

SAN-Pfropfpolymerisat von 50 Gew.-% Styrol-Acrylnitril-
Gemisch (im Gewichtsverhältnis von 72:28) auf 50 Gew.-%
teilchenförmiges Polybutadien mit einem mittleren Teil-
chendurchmesser (d_{50}) von 0,4 μ m, erhalten durch Emul-
sionspolymerisation.

15

I.

Monocarbonsäureester von Monoalkoholen (rein aliphatisch)
mit einer Durchschnittskettenlänge von 39 C-Atomen (Loxiol
G 47).

20

Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen

25

Die Komponenten A bis I wurden auf einem Doppelwellen-
extruder (Werner und Pfleiderer) vom Typ ZSK 53 bei einer
Temperatur von 230°C compoundiert.

30

Die Formkörper wurden, soweit nicht anders angegeben, auf
einer Spritzgußmaschine bei 260°C hergestellt.

35

Die Kriechstromfestigkeit wurde gemäß DIN 53 480 gemäß
Methode KC F an Platten der Abmessungen 60 x 40 x 2 mm,
hergestellt bei 250°C bestimmt, wobei zwischen 2 Elek-
troden bei einer Spannung von 375 V eine Prüflösung ohne
Entspannungszusatz getropft wird. Die Prüfung gilt als

- 5 bestanden, wenn sich 5 mal nach 101 Tropfen kein Kriechweg ausbildet und der Prüfling nicht brennt.

- 10 Die Kerbschlagzähigkeit wurde in Anlehnung an DIN 53 453/ISO R 179 an Stäben der Abmessung 50 x 6 x 4 mm bestimmt, wobei die Stäbe mit einer V-förmigen Kerbe der Kerbtiefe 2,7 mm, versehen wurden.

Die Wärmeformbeständigkeit nach Vicat wurde nach DIN 53 460 gemessen.

- 15 Die Formkörperoberfläche wurde an den Platten der Abmessung 60 x 40 x 2 mm, hergestellt bei 250°C, nach Ausprüfung der Kriechstromfestigkeit, gemäß KCF bei 375 V bestimmt.
- 20 Das Brandverhalten der Proben wurde nach UL-Subj. 94 V in Prüfkörperdicken von 2,5 bzw. 1,6 mm gemessen. Der UL-94-Test wird wie folgt durchgeführt.

- 25 Substanzproben werden zu Stäben der Abmessungen 127 x 12,7 x 2,5 bzw. 1,6 mm geformt. Die Stäbe werden vertikal so montiert, daß die Unterseite des Probekörpers sich 305 mm über einem Streifen Verbandstoff befindet. Jeder Probestab wird einzeln mittels zweier aufeinanderfolgender Zündvorgänge von 10 s Dauer entzündet, die Brenneigenschaften nach dem Zündvorgang werden beobachtet
- 30 und danach die Proben bewertet. Zum Entzünden der Probe wird ein Bunsenbrenner mit einer 20 mm (3,8 inch) hohen blauen Flamme von Erdgas mit einem Wärmeinhalt von $3,73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1,000 BUT per cubic foot) benutzt.
- 35

Die UL-94 V-O-Klassifizierung umfaßt die nachstehend beschriebenen Eigenschaften von Materialien, die gemäß der UL-94-Vorschrift geprüft werden. Die Polycarbonatformmassen in dieser Klasse enthalten keine Proben, die länger als 10 s nach jeder Einwirkung der Testflamme brennen, sie zeigen keine Gesamtflamzeit von mehr als 50 s bei der zweimaligen Flammwirkung auf jeden Probensatz; sie enthalten keine Proben, die vollständig bis hinauf zu der am oberen Ende der Probe befestigten Halteklammer abbrennen; sie weisen keine Proben auf, die die unterhalb der Probe angeordnete Watte durch brennende Tropfen oder Teilchen entzünden; sie enthalten auch keine Proben, die länger als 30 s nach Entfernen der Testflamme glimmen.

Andere UL-94-Klassifizierungen bezeichnen Proben, die weniger flammwidrig und selbstverlöschend sind und die flammende Tropfen und Teilchen abgeben. Diese Klassifizierungen werden mit UL-94 V-1 und V-2 bezeichnet. "N. b." heißt "nicht bestanden" und ist die Klassifizierung von Proben, die an eine Nachbrennzeit von \geq 30 s aufweisen.

Die Bestimmung der Glühdrahtbeständigkeit bei einer Glühdrahttemperatur von 960°C erfolgte gemäß EDF-Norm AH 60 E 01 an Platten der Abmessung 60 x 90 x 3 mm bzw. 60 x 90 x 2 mm.

Um die Prüfung zu bestehen, darf die Probe nicht vollständig verbrennen, nicht länger als 5 s weiterbrennen. Außerdem dürfen keine brennenden oder glühenden Teilchen auftreten. Der Versuch muß dabei 5mal durchgeführt werden.

35

erfindungsgemäßer
Versuch

Vergleichsversuche

Le A 24 217

(Gew.-Tl.)	70	18	12	0,2	2,4	8,0	2,0
A	70	18	12	0,2	2,4	8,0	2,0
B	18	18	12	0,1	2,4	8,0	2,0
C	12	12	12	0,1	2,4	8,0	2,0
D	0,2	0,1	0,2	0,1	2,4	8,0	2,0
E	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	8,0	2,0
F	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	2,0
G	2,0						
H							
I	0,5						
Kriechstromfestigkeit	best.	best.	best.	best.	best.	best.	best.
UL-94 V 2,5 mm	V 0	V 0	V 0	V 0	V 0	V 0	V 0
1,6 mm	V 0	V 0	V 0	V 0	V 0	V 0	V 0
Glühdraht 960°C (3,0 mm)	best.	best.	best.	best.	best.	best.	best.
(2,0 mm)	best.	best.	best.	best.	best.	best.	best.
Vicat-B 120 (°C)	134	129	129	129	129	129	128
Kerschlagzähigkeit (kJ/m ²)	30,7	33,5	33,5	33,5	33,5	34,0	35,6
Oberflächenbeschaffenheit	+	+	+	+	+	+	+

best. = bestanden
n.b. = nicht bestanden
+ = Oberfläche geringfügig angegriffen
- = Oberfläche stark angegriffen

5 Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

A.

10 60 - 85 Gew.-% eines 3 - 20 Gew.-% Halogen enthalten-
den Copolycarbonats aus einem zweiwertigen Phenol und
einem zweiwertigen halogenierten Phenol,

B.

10 - 30 Gew.-% eines Pfropfpolymerisats aus

15

B.1.

5 - 90 Gew.-Teilen einer Mischung aus

B.1.1.

20 50 - 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstitu-
iertem Styrol, Methylmethacrylat oder Mischungen
daraus und

B.1.2.

25 50 - 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylmethacrylat;
Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder
Mischungen daraus, auf

B.2.

30 95 - 10 Gew.-Teile eines Acrylatkautschuks mit einer
Glastemperatur $T_G \leq 10^\circ \text{C}$.

35

- 5 C.
5 - 30 Gew.-% eines thermoplastischen Copolymerisats
aus
- 10 C.1.
50 - 95 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstitu-
iertem Styrol, Methylmethacrylat oder Mischungen
daraus und
- 15 C.2.
50 - 5 Gew.-% (Meth)Acrylnitril, Methylmethacrylat,
Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid oder
Mischungen daraus, wobei sich die Prozentzahlen von
A, B und C zu 100 addieren müssen,
- 20 D.
0,05 - 2,0 Gew.-Teile, bezogen auf A + B + C, eines
Tetrafluorethylenpolymerisats mit einer Dichte von
2,0 bis 2,3 g/cm³ und einem mittleren Teilchendurch-
messer von 100 bis 1000 μ m,
- 25 E.
1 - 5 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B
+ C, Antimontrioxid, Antimoncarbonat, Wismuttrioxid
oder Wismutcarbonat und
- 30 F.
4 - 12 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B
+ C, Titandioxid und gegebenenfalls
- 35

G.

5 0 - 15 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile A + B
+ C einer niedermolekularen, organischen Halogenver-
bindung, wobei der Halogengehalt, resultierend aus
den Komponenten A + G, jedoch 20 Gew.-%, bezogen auf
Gesamtgewicht der Komponenten A + G, nicht über-
10 steigt.

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente B aus 30-80 Gew.-Teilen B.1 und
70-20 Gew.-Teilen B.2. hergestellt ist.

15

3. Formmassen gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie die Komponente D in Mengen von 0,1
- 1,0 Gew.-Teilen enthalten.

20

4. Formmassen gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie die Komponente E in Mengen von 2
bis 4 Gew.-Teilen enthalten.

25

5. Formmassen gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie die Komponente F in Mengen von 5 -
10 Gew.-Teilen enthalten.

30

6. Formmassen gemäß Ansprüchen 1 bis 5, bestehend aus
den Komponenten A bis F und gegebenenfalls G, und
zusätzlich mindestens einem Zusatz, ausgewählt aus
der Gruppe der Stabilisatoren, Fließmittel,
Antistatika und/oder Entformungsmittel.

35

- 5 7. Verfahren zur Herstellung der Formmassen der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A bis F und gegebenenfalls G in an sich bekannter Weise mischt und danach bei Temperaturen von 200 bis 330°C in üblichen Vorrichtungen schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert.
- 10
8. Verfahren zur Herstellung der Formmassen des Anspruchs 6 gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen Zusatz ausgewählt aus der Gruppe der Stabilisatoren, Fließmittel, Antistatika
- 15 und Entformungsmittel einbezieht.

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0229956

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 6929

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, Y	EP-A-0 131 751 (BAYER) * Ansprüche 1-4 *	1-8	C 08 K 3/20 C 08 K 3/26 C 08 L 69/00 (C 08 L 69/00
D, Y	FR-A-2 223 422 (BAYER) * Ansprüche 1-4 *	1-8	C 08 L 51:00 C 08 L 25:04 C 08 L 35:06 C 08 L 33:12 C 08 L 27:18
A	DE-A-2 211 826 (GENERAL ELECTRIC) * Ansprüche 1-9; Beispiel I *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 08 L C 08 K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 31-03-1987	Prüfer DECOCKER L.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			